

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-005688

(43)Date of publication of application : 17.01.1977

(51)Int.Cl.

B01D 15/00
// C12C 7/14
C12H 1/04

(21)Application number : 50-081414

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.1975

(72)Inventor : MATSUDA SHOGO
KURIMOTO TOMIO
OKAJIMA KUNIIHIKO
OUE KAZUTO

(54) PROCESS FOR SEPARATION BY ADSORPTION OF POLYPHENOLS

(57)Abstract:

PURPOSE: Process for separating effectively by adsorption proteins having phenolic amino groups, which are present in solutions of foodstuffs, medicines or alcoholic drinks produced by fermentation process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



特 許 願 (1)

昭和50年 7 月 3 日

特許庁長官 英 雄 殿

1. 発明の名称
ポリフェノール類などの吸着分離方法
2. 発明者
大坂府高槻市八丁町1番7号
旭化成工業株式会社内
松 田 祥 吾
(他3名)
3. 特許出願人

530-□□

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地ノ1
(005) 旭化成工業株式会社
取締役社長 宮 崎 輝

4. 添付書類の目録

山 明 細 書 1 通
四 願 書 附 属 1 通



上記に関する書類送付等一切の御返事は下記にお願い致します。
〒100 東京都千代田区有楽町1-12
旭化成工業株式会社 特許部

50 081414

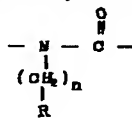
明 細 書

1. 発明の名称

ポリフェノール類などの吸着分離方法

2. 特許請求の範囲

フェノール類、ポリフェノール類およびチロシン、システインなどのフェノール性アミノ残基を持つ蛋白質などを含有する溶液から該化合物類を吸着分離するに当り、一般式



(但し、Rはアルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アリル基、アリルアルコキシ基、ヒドロキシ基、水素を換わし、nは1以上の整数を示す。1で表わされる部位を主鎖中に有する変性三級アミン化ポリアミド樹脂を吸着剤として使用することを特徴とする吸着分離方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フェノール類、ポリフェノール類及びチロシン、システインなどのフェノール性アミノ残基を持つ蛋白質を含む溶液から該化合物類を

⑭ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-5688

⑬公開日 昭52.(1977) 1.17

⑫特願昭 50-81414

⑭出願日 昭50.(1975) 7.3

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6989 4A
7404 4A
7549 49

⑫日本分類

1301F2
1301B62
3601A512

⑬Int.Cl?

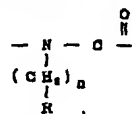
B01D 15/0011
C12C 7/14
C12H 1/04

吸着剤除去する方法に関するものである。

一般に醸造法等により製造されている食品、医薬品及び酒類は、その醸造工程或いは製造工程において副生するフェノール類、ポリフェノール類及びフェノール性アミノ残基を含む蛋白質の混入により苦み、濁り、着色などを伴うので、品質改良の点から、これらの化合物を除去する方法が、種々検討されている。例えば、苦み、濁り、着色等の原因となるフェノール類、ポリフェノール類などの吸着剤としては、従来ポリアミド又はポリビニルピロリドン架橋体等が有効とされている。しかし、これらのポリアミド、ポリビニルピロリドン架橋体は、その吸着効果が必ずしも十分でなく、又、これらを例えばビール処理などに使用する場合、選択的な吸着を示さず、他の物質をも同時に吸着してpHの変動が大きかつたり、ビール中の苦味成分として必要であるイソフムロンをも同時に吸着すると云う欠陥を有している。さらに従来のこれら吸着剤は、濁りの原因と考えられている蛋白質の吸着性は殆ど示さないものである。

本発明者らは、かかる従来技術の欠点にかんがみ、上記フェノール類、ポリフェノール類およびフェノール性アミノ残基をもつ蛋白質などを含む食品、医薬品又は酒類の溶液から該化合物類を吸着分離除去する方法に関し、鋭意検討した結果、次に詳記する吸着剤を用いるときは、極めて顯著に、該化合物類が吸着分離除去され、しかも該溶液のpH変動がなく、例えばビール処理に応用した場合、イソフムロンも除去しないと云う特徴の秀れた挙動を示すことを究明し、本発明を完成したのである。

即ち、本発明は、前記フェノール類、ポリフェノール類およびチロシン、システインなどのフェノール性アミノ残基をもつ蛋白質を含む食品、医薬品又は酒類の溶液から該化合物類を吸着分離除去するに際し、一般式



(但し、Rはアルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アリル基、アリルアルコキシ基、ヒド

ド中に在り、アンモニウムで中和させて沈着物として生成させる方法あるいは、ポリアミド樹脂を高圧高温下でリン酸触媒を用いて直接にアルキルアルデヒドとアルコールを作用させる方法などを用いることができる。ただし、本発明ではこれらの方法のみに限定されるものではなく、要するにポリアミド分子における $-\text{NH}-\text{CO}-$ 型官能基の水素を1部分 $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ 基で置換せしめればよいのである。

尚、本発明に用いるポリアミド樹脂としては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-10、ナイロン11などのポリアミド樹脂が好適に使用され、またこれらに作用せしめるアルコール類としては、メタノール、エタノールなどのアルキルアルコール、フルオロアルコール、クロルアルコールなどのハロゲン化アルコール、ベンジルアルコール、フェニルアルコールなど芳香族アルコールの他、フェノール、p-クレゾール、p-ニルフェノールなどのフェノール類も使用することができる。

ロオキシ基、水素を置き、nは1以上の整数を示す。1で表わされる部位を主鎖中に有する変性三級アミン化ポリアミド樹脂を吸着剤として使用することを教旨とするポリフェノール類の吸着分離方法である。

本発明で吸着剤として使用する変性三級アミン化ポリアミド樹脂は、通常以下に示す如き方法で製造することができる。

例えば、上記一般式においてRが水素又はアルキル基の場合は、ジアミンとジカルボン酸との重縮合反応でポリアミドを作る際、ジアミンとしてN-アルキルポリメチレンジアミン類、例えばN-メチルヘキサメチレンジアミン、N-イソブチルヘキサメチレンジアミンなどを使用し、これらとヘキサメチレンジアミンを併用して、アジピン酸などのジカルボン酸と重縮合反応を起さしめて得る方法がある。上記一般式においてRが水素又はアルキル基以外の場合は、一般のポリアミド樹脂の酸形液にアルキルアルデヒドのアルコール溶液を作用させたのち、水/アセトンなどの非溶

本発明において、前記した変性三級アミン化の程度は、特に限定されるものではないが、置換率として3%以上であれば、フェノール類、ポリフェノール類およびフェノール性アミノ残基を含む蛋白質などを効果的に吸着分離除去することができる。尚、置換率があまり大きくなるとポリアミド樹脂が水溶性となるので、実際上はポリアミド樹脂が溶解しないような置換率とすることが望ましい。

次に、本発明の吸着分離方法の具体的な実施態様について述べると、まずフェノール類、ポリフェノール類およびフェノール性アミノ残基を持つ蛋白質などを含む溶液中に、本発明の吸着剤を投入し、攪拌した後、ろ布又はろ紙などを用いてろ別する方法、あるいは本発明の吸着剤を用いてカラムを構成し、該カラム中に前記溶液を通過させる方法、更にはろ布又はろ紙に本発明の吸着剤をフレイットしたものを用い、前記溶液を通過させる方法、さらに特公昭46-4111号公報あるいは本願出願人に係る特開昭49-72472号明細書に記載

のポリアミドミクロ繊維やセルロース等との混抄によりシート化し、該シートに前記溶液を通過せしめる方法などが有効であるが、必ずしも、これらの方法に限定されるものでなく、要はフェノール類、ポリフェノール類、フェノール性アミノ残基を持つ蛋白質等を含む溶液と本発明に使用する吸着剤とを何らかの方法で接触すればよいのである。

又、吸着処理後、本発明に用いた処理剤は酸及び又はアルカリ処理により再使用が可能である。

以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

N-メトキシメチル化ナイロン 6 (メトキシ化度 18%) のフレークス 1g を市販ビール 100 cc 中に投入し 5 分間攪拌後、伊別した。処理後のビール中に含まれるポリフェノールをハリス氏法で、イソフムロンをイソオクタン抽出法で、又、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を Folin-Ciocalteu 法で夫々定量し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

イソオクタン抽出法で、又、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を Folin-Ciocalteu 法で夫々定量し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

実施例 4

N-ブトキシメチル化ナイロン 66 (ブトキシ化度 20%) 5g を直径 2cm のカラムに充填し市販ビール 500 cc を通過させた。処理後のビール中のポリフェノールをハリス氏法で、イソフムロンをイソオクタン抽出法で、又、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を Folin-Ciocalteu 法で夫々定量し、pH 値と共に表 1 に一括して示した。

実施例 5

N-フェノオキシメチル化ナイロン 66 (フェノオキシ化度 15%) 1g を市販ビール 100 cc 中に投じ、5 分間攪拌後、伊別した。処理後のビール中のポリフェノールをハリス氏法で、イソフムロンをイソオクタン抽出法で、又、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を Folin-Ciocalteu 法で夫々定量し、pH 値と共に表 1 に示した。

比較例 1

実施例 2

N-メトキシメチル化ナイロン 6 (メトキシ化度 30%) のフレークス 20g と針葉樹屑パルプ 40g を水 500 cc 中に投じ混合分散後、吸引方式で抄紙後、2kg/cm² の圧力をかけ、脱水後、乾燥し目的のシートを得た。このシートを 45 cm の円型篩過ホルダーに装填し、市販ビールを 1000 L/m²・hr の一定流速下で 10 L 流した。処理後のビール中に含まれるポリフェノールをハリス氏法で、イソフムロンをイソオクタン抽出法で、又、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を Folin-Ciocalteu 法で夫々定量し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

実施例 3

N-メチルヘキサメチレンジアミン 2.5 部、ヘキサメチレンジアミン 3.0 部、アジピン酸 4.5 部を、重縮合せしめて得られた N-メチルナイロン 66 の粉末 1g を市販ビール 100 cc 中に投じ、5 分間攪拌後、伊別した。処理後のビール中のポリフェノールをハリス氏法で、イソフムロンをイ

ナイロン 6 パウダー 1g を市販ビール 100 cc 中に投入し 5 分間攪拌後伊別した。処理後のビール中のポリフェノール、イソフムロン、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を夫々実施例 1 と同じ方法で測定し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

比較例 2

ナイロン 66 パウダー 20g と針葉樹屑パルプ 40g を実施例 2 と同じ方法でシート化し、実施例 2 と同じ方法で市販ビールを流した。処理後のビール中のポリフェノール、イソフムロン、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を夫々実施例 2 と同様に測定し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

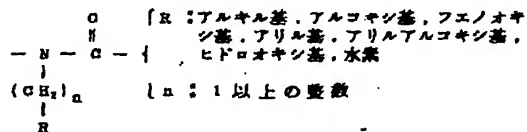
比較例 3

ナイロン 6 パウダー 5g を実施例 4 と同じ方法で市販ビール 500 cc を通過せしめた。処理後のビール中のポリフェノール、イソフムロン、フェノール性アミノ残基を含む蛋白質を実施例 4 と同じ方法で測定し、pH 値と共に一括して表 1 に示した。

表 1

	ポリフェ ノール吸 着率(%)	イソフ ムロン吸 着率(%)	フェノール性 アミノ残基を 含む蛋白質の 吸着率(%)	pH値
未処理ビール	—	—	—	4.25
実施例 1	6.2	1.2	51.3	4.30
実施例 2	3.8	0.5	50.9	4.28
実施例 3	7.3	1.2	54.8	4.29
実施例 4	3.6	0.6	54.5	4.29
実施例 5	4.9	0.9	50.4	4.28
比較例 1	3.2	11.6	23.8	4.56
比較例 2	1.4	8.6	25.6	4.50
比較例 3	1.2	9.5	24.0	4.52

表 1 から明らかな如く、通常のポリアミドに比
し、本発明の一般式



で表わされる部位を主鎖中に有する炭性三級アミ

3. 前記以外の発明者

タカシマツヨウケンアチヨウ
大阪府高槻市八丁町 1 番 7 号
アサヒカセイコウギョウ
旭化成工業株式会社内

同 上

同 上

クリキ トミオ
栗木 昇英男

オカ ジョウ クニ ヒロ
岡 島 邦 彦

オオ ウエ ガク ト
大 傾 一 人

特開 昭52-5688 (4)

ン化ポリアミド樹脂は、ポリフェノール、フェノ
ール性アミノ残基を含む蛋白質の吸着性が、はる
かに秀れており、更にビール中の苦味成分である
イソフムロンについては殆ど吸着しないという特
異な挙動を示すものである。又ビールのpH変動も
極めて少ないので、ビール製造工程で使用すれば、
工程の効率向上に大いに寄与し、製品ビールの濁
り防止に大いに役立つものである。

特許出願人 旭化成工業株式会社